第28卷 第3期 腐蚀科学与防护技术 Vol.28 No.3
2016年5月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY May 2016

时效温度对节镍双相不锈钢S32101晶间腐蚀行为影响的研究

何 燕[1] 张彩丽[1] 王 剑[1] 李 娟[1] 许 航[1] 秦丽雁[2] 韩培德[1]

1. 太原理工大学材料科学与工程学院 新材料界面科学与工程教育部重点实验室 太原 030024;
2. 太原钢铁 (集团) 有限公司技术中心 太原 030003

摘要: 采用金相显微镜 (OM)、显微硬度仪、电化学动电位再活化法 (EPR) 和电化学阻抗谱 (EIS) 对不同温度时效态S32101节镍双相不锈钢的显微组织、显微硬度和耐蚀性进行研究。结果表明：随时效温度从300 ℃升高，显微硬度增加，钝化膜致密性和耐蚀性下降；700 ℃时，相界处出现明显析出相，为碳氮化物和二次奥氏体组成的混合相，显微硬度达最大，钝化膜致密性和耐蚀性最差，几乎整个铁素体相被腐蚀，腐蚀机理是铁素体相的选择性溶解；继续升高到900 ℃，析出相减少，硬度下降，钝化膜致密性变好，耐蚀性提高。

关键词: 节镍双相不锈钢 时效处理 晶间腐蚀 析出相 钝化膜

中图分类号: TF764 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)03-0241-06

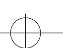
Effects of Aging Temperature on Intergranular Corrosion Behavior of S32101 Lean Duplex Stainless Steel

HE Yan[1], ZHANG Caili[1], WANG Jian[1], LI Juan[1], XU Hang[1], QIN Liyan[2], HAN Peide[1]

1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyan 030024, China;
2. Technology Center of Taiyuan Iron and Steel Group Co. Ltd, Taiyuan 030003, China

Abstract: The microstructure, microhardness and corrosion resistance of S32101 lean duplex stainless steel after aging treatment at temperatures in a range from 300 ℃ to 900 ℃ were characterized by means of optical microscope (OM), microhardness testers, electrochemical potentiodynamic reactivation (EPR), electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The result showed that with the increasing aging temperature, the hardness increased, the passivation film would become uneven and less dense, so the corrosion resistance relative declined. When the aging temperature was 700 ℃, obvious precipitates occurred at the phase boundaries, which were a mixture of carbon or nitride and secondary austenite; while the microhardness reached a maximum and the compactness of passivation film was worst, thereby, the corrosion resistance became worst; correspondingly corrosion occurred on nearly entire the ferrite phase in the steel, which indicated that the corrosion mechanism was a selective dissolution of ferrite phase. As the aging temperature raised up to 900 ℃, the number of precipitates reduced, the microhardness decreased, the passivation film would become dense and the corrosion resistance was enhanced.

定稿日期: 2015-07-21
基金项目: 国家自然科学基金项目 (51371123)，高等学校博士学科重点博导基金项目 (2013140211003) 和山西省自然科学基金项目 (2014011002) 资助
作者简介: 何燕，女，1988年生，硕士生
通讯作者: 韩培德，E-mail: hanpeide@126.com，研究方向为金属微观结构与性能、计算材料学
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.157



Key words: lean duplex stainless steel, aging temperature, intergranular corrosion, precipitation, passivation film

1 前言

不锈钢耐蚀性研究已有近百年的历史，在失效形态、腐蚀规律及相关机理方面已取得了很多成果并发挥了重要作用。但为了达到节约资源、高品质和良好耐蚀性的目的，近几十年来双相不锈钢得到了迅猛发展，尤其是以增加Mn、N含量进而取代价格昂贵Ni的节镍双相不锈钢，其优异的性能引起了国内外学者的极大关注[1-3]。双相不锈钢由体积分数相近的α相和γ相组成，是结合了α和γ两相优良的机械性能和耐蚀性的结构材料，如今已广泛地应用于核工业和船舶、石油和化学工业以及发电厂等各种恶劣环境下[4,5]。但是由于其复杂的结构、合金元素在两相中扩散速率不同以及不均匀分布，导致了两相耐蚀性存在差异和较弱相控制整个不锈钢材料的耐蚀性，因此局部腐蚀[6,7]现象是双相不锈钢使用过程中常见的、最为严重的一种腐蚀形式之一。

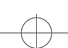
双相不锈钢虽然兼有奥氏体与铁素体的优异性能，但当材料处在300~900 ℃时，在α、γ晶界以及α/γ相界会析出种类繁多的二次相：碳化物 (M_7C_3、$M_{23}C_6$)、氮化物 (Cr_2N)、二次奥氏体 (γ_2)、σ相、χ相和R相等。由于双相不锈钢对敏化作用非常敏感，这些碳氮化物和第二相类似于“毒瘤”的物质均会影响到耐蚀性和力学性能[8,9]。通常工件的消应力退火处理、高温下长期服役、甚至从高温缓慢冷却以及在焊接时热影响区处理不当、材料热加工等等，常常会达到材料的敏化温度，即发生敏化现象，在特定的腐蚀介质中会发生一种常见的局部腐蚀-晶间腐蚀，若存在应力，会引起晶间应力腐蚀开裂[10]。关于2205双相不锈钢中各类析出相的析出速率、尺寸大小、数量以及分布位置等对耐蚀性影响的研究较多，结果表明，从宏观角度观察不到任何变化，但耐蚀性急剧下降，若对其稍微施加力有的甚至会破碎，其主要原因是晶间腐蚀极难观察及检查，导致设备突然性破坏，因此晶间腐蚀不容忽视[11]，据统计此腐蚀占总腐蚀的10%左右，而节镍型2101双相不锈钢的研究还较少[12]，由于2101成分较2205成分的特殊性，其析出相的种类、数量、大小、分布又有其特殊性，因此开展相关2101双相不锈钢耐晶间腐蚀行为的研究，对于开发新型节镍双相不锈钢，预防突发事故具有重大意义。

2 实验方法

实验材料为太钢生产的S32101节镍双相不锈钢热轧钢板 (厚8 mm)，其化学成分 (质量分数，%) 为：C 0.02，Si 0.50，Mn 5.46，P 0.03，S 0.0017，Cr 21.76，Ni 1.50，Mo 0.16，N 0.14，Fe余量。将S32101双相不锈钢板材用线切割机加工成尺寸为14 mm×14 mm×8 mm的方块试样，用于电化学腐蚀测试。由于从生产现场取回来的原始试样组织不均匀，因此先对所有试样进行充分固溶处理。采用KSL-1200X台式箱式炉，在1050 ℃进行30 min固溶处理，室温取出后立刻水淬。将固溶处理后的试样再在300~900 ℃区间每间隔100 ℃时效处理2 h后立刻水淬，得到所需要的组织。将经热处理的试样一端钻孔连接铜导线，除测试面外均用环氧树脂进行封装，留出工作面积为1 cm^2，为了尽量减少缝隙腐蚀，试样四周与环氧树脂的界面接合处用松香石蜡进行填充，经240#，400#，600#，800#，1200#，1500#和2000#水砂纸逐级打磨至镜面光亮，然后用丙酮、酒精清洗、经去离子水冲洗干净并吹干，置于干燥箱中24 h备用。

采用双环电化学动电位再活化法 (DL-EPR) 测定晶间腐蚀敏感性，定义晶间腐蚀敏感度R_a为逆向最大再活化电流密度I_r与正向最大活化电流密度I_a的比值即$R_a=(I_r/I_a)\%$，来定量评价材料的晶间腐蚀敏感性，值越大敏感度越高越不耐腐蚀，反之耐蚀性越好。测试溶液是0.05 mol/L H_2SO_4+0.05 mol/L KSCN的混合溶液，室温下进行测试。实验前先进行30 min开路电位测试，若电位浮动不超过10 mV，则认为试样在溶液中基本稳定了，再将样品表面在−1 V (相对参比电极) 下进行阴极极化5 min，以去除表面的氧化物，然后从开路电位开始，测试电位范围−0.5~0.3 V (相对参比电极)，以2.5 mV/s的速度先进行阳极扫描，当电位达到300 mV后以相同参数进行回扫，直至开路电位时停止扫描。电化学阻抗谱测试均在自腐蚀电位E_{corr}、室温下进行，所加电位为10 mV，认为此电压不会对组织造成影响，是一种无损检测，频率扫描范围为10^5~10^{-2} Hz，实验完成后采用Zview分析软件对阻抗数据进行电化学等效电路参数拟合。

利用显微硬度计 (HMV-2T) 分析各组织的显微硬度，载荷490.3 mN，加载时间15 s，至少测量5个不同位置的显微硬度值取其平均值。对腐蚀前后的试样进行金相显微组织观察和MIRA3扫描电镜 (SEM) 及自带的能谱分析 (EDS) 测试分析析出相的形貌和成分。



3 结果与讨论

3.1 显微组织分析

S32101在1050 ℃固溶处理30 min水淬后所得固溶态的典型光学显微组织如图1所示，亮色细长条岛屿状的奥氏体 (γ) 颗粒均匀镶嵌在深色连续的铁素体 (α) 基体上，且基本上没有看到任何析出相，这种带状结构是由于热扎变形导致的，经金相定量法测定固溶态的两相含量基本上相等。

固溶态S32101经300~900 ℃时效2 h后得到的显微组织如图2所示。整体来看，不同温度时效处理对微观组织结构的变化影响不大，即相含量基本保持不变，依旧是长条岛状亮色的奥氏体均匀分布在黑色连续的铁素体基体上。图2a~c为S32101经300，400，500 ℃时效2 h后的显微结构，与图1固溶态的形貌基本相似，没有观察到析出相。随着时效温度升高到600 ℃时，图2d中的α晶界存在极少量析出物。温度再升高，700 ℃时α/γ相界和α晶界呈锯齿状，明显粗化，分布着较多的析出相如图2e所示，这与2101双相不锈钢的CCT曲线[13]显示的700 ℃是鼻尖温度即析出相 (碳氮化物类型) 含量最多时所对应的温度是一致的。当温度升到800 ℃析出相数量减少，图2f中的α/γ相界局部区域粗化。温度到900 ℃析出相更少，极少区域α晶界断续粗化如图2g所示。因此，从显微组织上来看，整个温度区间内两相组织含量比例基本上不变保持各占一半，但不同时效温度有不同含量的析出相，因为析出相的形核和扩散长大是热力学过程，因此温度对析出相的动力学转变有很大影响[14]。600~900 ℃区间存在析出相，且700 ℃时析出相最多。

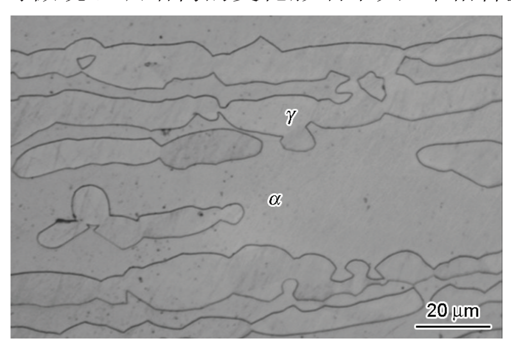


图1 固溶态S32101试样的光学显微组织

Fig.1 Typical optical micrograph of the solution-treated sample of LDX S32101

对700 ℃的组织做EDS测试，结果表明，组织由奥氏体相γ，富铁素体相α和二次奥氏γ_2组成。据文献[12]报道，该温度区间所对应的析出相应该是碳氮化物与二次奥氏体的混合，因为α相发生共析转变：

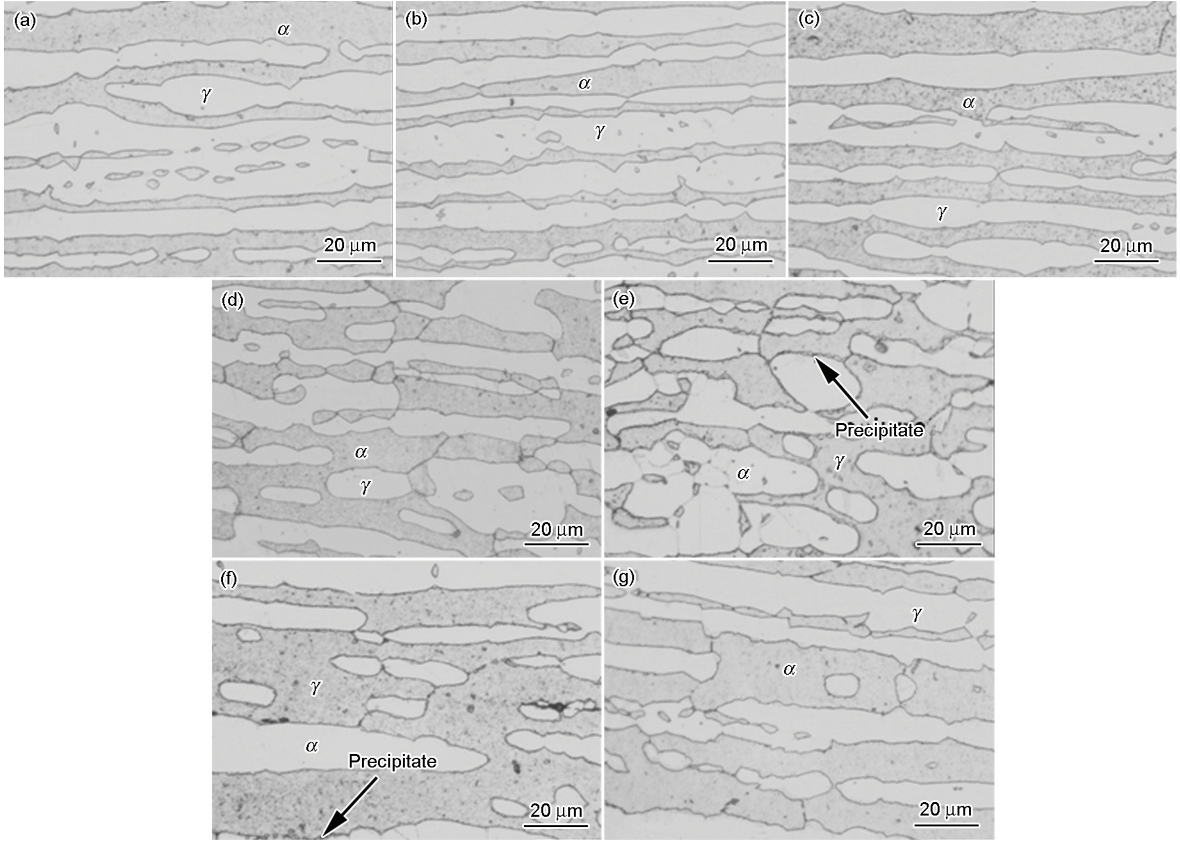
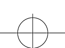


图2 S32101试样在不同温度时效处理2 h后的显微结构

Fig.2 Micrographs of S32101 samples after aged at 300 ℃ (a), 400 ℃ (b), 500 ℃ (c), 600 ℃ (d), 700 ℃ (e), 800 ℃ (f) and 900 ℃ (g)



$\alpha \to \gamma_2 + Cr_2N$，$Cr_2N$的析出始终伴随着$\gamma_2$的形成，$Cr_2N$通常呈黑色点状物质且尺寸较小难以用常规方法检测，且Cr_2N易被新形成的γ_2包围甚至覆盖，因此观察到的析出相主要是气泡状的γ_2呈不规则形状如图中亮色区域。

3.2 显微硬度

时效态S32101的α相、γ相以及α/γ相界的显微硬度如图3所示。整体来看，奥氏体的显微硬度最大，其次是相界面，最小是铁素体。随着时效温度由300 ℃升高到700 ℃，3个位置处的硬度值都随之升高，究其原因应该是由于弥散分布在相界或者晶界的析出相越来越多。从300 ℃升到400 ℃时，α相的硬度值增加幅度较大，Weng等[15-17]研究认为双相不锈钢中的铁素体在300~550 ℃温度段内时效后，铁素体容易发生纳米级别的调幅分解：$\alpha \to \alpha' + \alpha''$，其中$\alpha'$为富Cr区，$\alpha''$为贫Cr区，尽管微观组织上并未发现此现象，但显微硬度值体现了此现象。从400 ℃升高到700 ℃，三类位置区域硬度值的增加趋于平缓。温度从700 ℃继续升高到900 ℃，硬度值反而降低，这是由弥散分布的析出相数量降低导致的。总体来看，析出相在700 ℃时对应的显微硬度值最大。

3.3 电化学腐蚀

经过敏化处理的试样中存在析出相时，发生的电化学腐蚀形式主要以晶间腐蚀为特征，选择双环动电位电化学再活化DL-EPR作为测试手段。对不同温度时效处理后的S32101试样做双环动电位电化学再活化腐蚀测试后所得的曲线如图4所示。在活化区，腐蚀速率即金属溶解反应速率逐渐增大至最大活化峰电流密度I_a时，所对应的电位为最大活化峰电位E_a或钝化电位E_{pass}，I_a随着金属腐蚀速率的增加而增大。在阳极扫描过程中，整个金属表面处于活化状态且大部分区域出现活化电流峰I_a，而在逆向扫描过程中，只有在敏化区才会出现钝化-活化转变活化峰I_r。因此未敏化试样的I_r小，即$R_a=(I_r/I_a)\times 100\%$小，敏化度小且耐晶间腐蚀。在钝化区，薄而不可见的氧化膜覆盖在金属表面，这层保护膜在金属基体和溶液介质之间作为屏障来降低金属的溶解速率，使金属处于钝化状态。

一般用晶间腐蚀敏感度R_a，($R_a=(I_r/I_a)\times 100\%$)，来评鉴晶间腐蚀敏感性，$R_a$值越小即$I_r$越小，敏化度低，耐晶间腐蚀；$R_a$值越大即敏化度强，不耐晶间腐蚀。利用图4中的$I_r$和$I_a$计算所得的$R_a$值与时效温度的关系如图5所示。300~500 ℃区间，R_a值较小，敏化作用弱，即析出相极少，耐蚀性较好。600 ℃时R_a值突增到6，耐蚀性变差，敏化作用较强，存在一定量的析出相。700 ℃时R_a值最大，敏化作用最强，此时析出相快速析出且数量最多，最不耐晶间腐蚀。

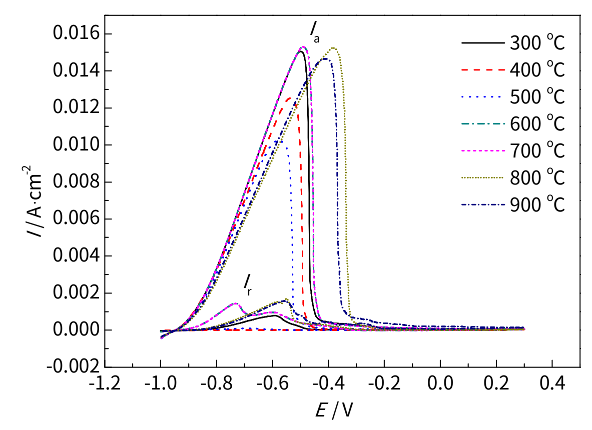


图4 不同温度时效态S32101的DL-EPR曲线

Fig.4 DL-EPR curves of S32101 obtained from different aging temperatures

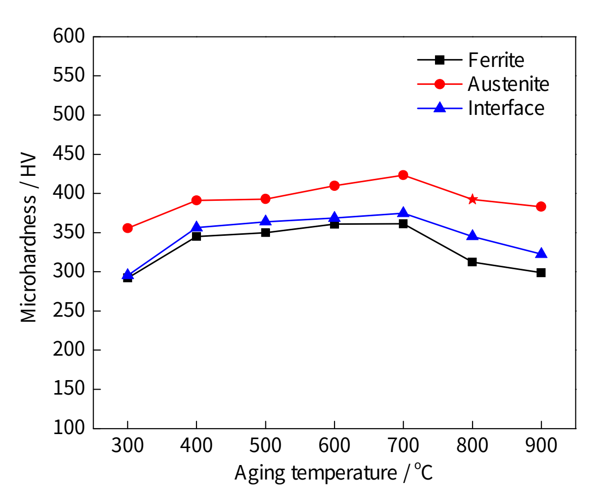


图3 时效温度与α相、γ相以及α/γ相界的显微硬度关系

Fig.3 Effect of aging temperature on the microhardness of ferrite, austenite phases and α/γ phase boundary of S32101

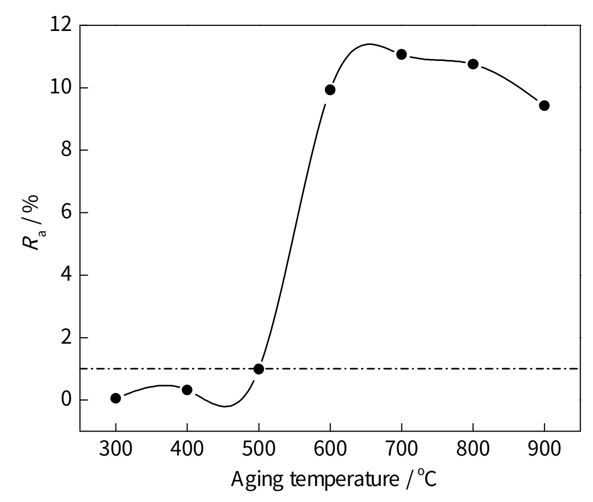
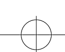


图5 S32101的时效温度与R_a值的关系图

Fig.5 Curve of R_a with different aging temperatures of S32101



800~900 ℃区间 R_a 值又下降，敏化作用随之减弱，即弥散分布的析出相含量减少。

接着对上述试样测试了电化学阻抗，图6a为电化学阻抗图谱，图6b为使用Zview软件根据图6c对数据拟合后所得的极化电阻 R_p 与时效温度的关系图，极化电阻与膜层完整性有关，代表着电荷传递电阻，其中 R_s 为溶液电阻，Q 为常相位角元件，R_{ct} 为电荷转移电阻。极化电阻 R_p 值大，说明表面钝化膜均匀致密，耐蚀性好；反之，钝化膜不致密不均匀，这样侵蚀性离子容易入侵继而破坏基体组织，耐蚀性差。从图来看，随时效温度从300 ℃升高到600 ℃，R_p 值逐渐下降，表面钝化膜致密性逐渐降低。700 ℃时 R_p 最低，表面钝化膜致密性最差。再次升温至800~900 ℃，R_p 值逐渐增大，表面钝化膜致密性变好。极化电阻 R_p、晶间腐蚀敏感度 R_a 与时效温度表现出的晶间腐蚀程度是一致的。

试样经过晶间腐蚀后表面形貌发生了变化，图7为时效态S32101经晶间腐蚀测试后的显微组织，依旧是亮色细长条岛屿状的奥氏体 (γ) 颗粒均匀镶嵌在深色连续的铁素体 (α) 基体上。300~500 ℃的腐蚀程度最轻如图7a~c。600 ℃时腐蚀程度稍微加重，局部区域 α 相被腐蚀，局部区域存在少许析出

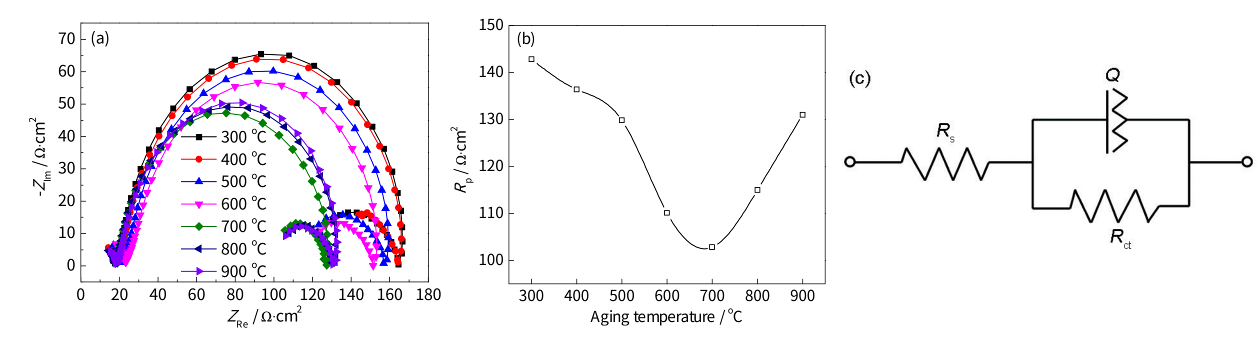


图6 不同温度时效态S32101的电化学阻抗谱及等效电路

Fig.6 DL-EPR curves of S32101 obtained from different temperatures aged. (a) electrochemical impedance spectroscopy, (b) curves of polarization resistance and aging temperature, (c) equivalent circuit diagram

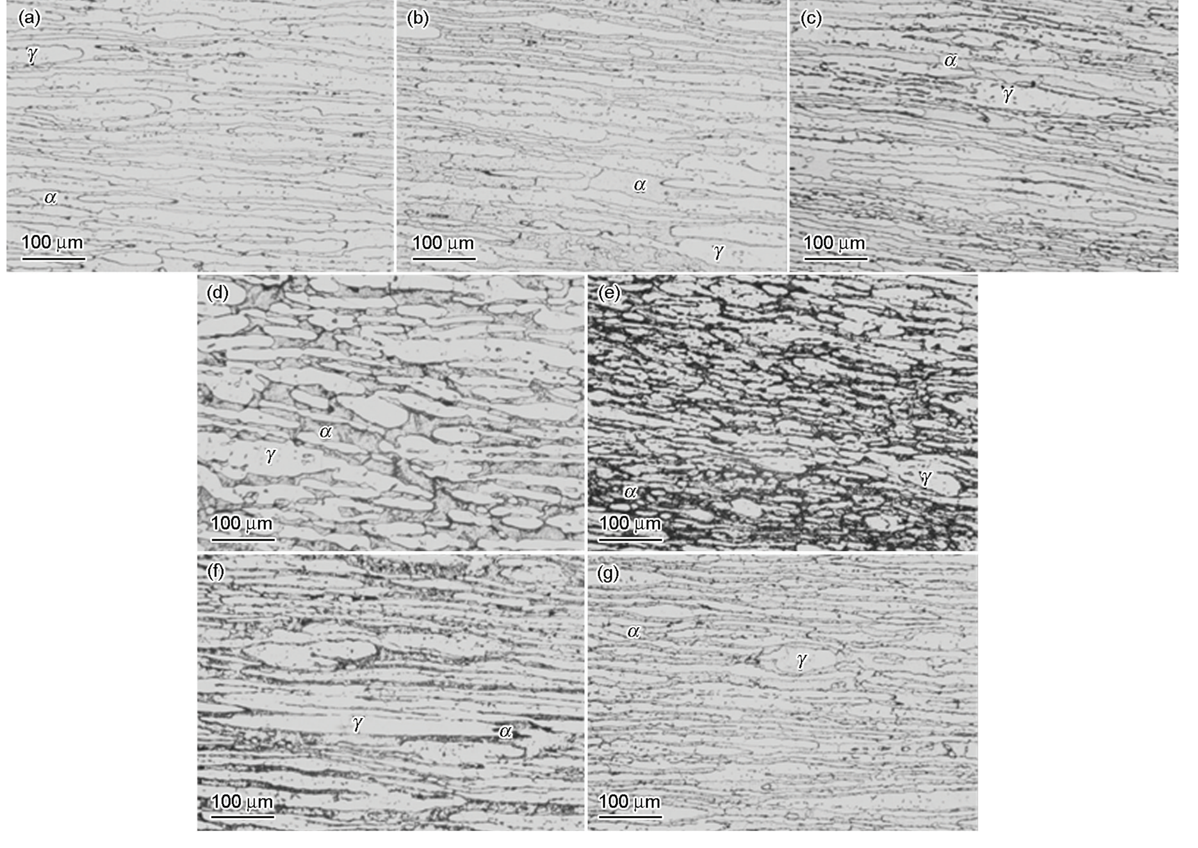


图7 S32101经不同温度时效DL-EPR测试后的晶间腐蚀光学显微图

Fig.7 Optical micrographs of IGC attack on S32101 aged at 300 ℃ (a), 400 ℃ (b), 500 ℃ (c), 600 ℃ (d), 700 ℃ (e), 800 ℃ (f) and 900 ℃ (g) after DL-EPR tests

相。当时效温度到达700 ℃时,腐蚀程度最严重如图7e所示,几乎整个铁素体相被吞噬,析出相最多。温度再升高,800~900 ℃腐蚀程度减弱,析出相含量降低。

4 结论

(1) 不同温度时效态S32101的耐蚀性存在差异。随着时效温度从300 ℃升高,耐蚀性呈现下降趋势;温度达700 ℃时耐蚀性最差,电化学腐蚀过程中形成的钝化膜致密性逐渐变差,显微硬度逐渐增加;温度继续升高到900 ℃,耐蚀性有所提高,钝化膜致密性提高,显微硬度值略微下降。

(2) 当时效温度为700 ℃时,耐蚀性最差,最终几乎整个铁素体相被腐蚀,腐蚀的机理是铁素体相的选择性溶解,电化学腐蚀过程中形成的钝化膜致密性最差。此时析出相最多,属于碳氮化物和二次奥氏体构成的混合相,对应的显微硬度值最大。

参考文献

[1] Charles J. Duplex stainless steels-a review after DSS '07 held in grado [J]. Steel Res. Int., 2008, 79: 455

[2] Maki T, Furuhara T, Tsuzaki K. Microstructure development by thermomechanical processing in duplex stainless steel [J]. ISIJ Int., 2001, 41: 571

[3] Potgieter J H, Olubambi P A, Cornish L, et al. Influence of nickel additions on the corrosion behaviour of low nitrogen 22%Cr series duplex stainless steels [J]. Corros. Sci., 2008, 50: 2572

[4] Rosso M, Peter I, Suani D. About heat treatment and properties of duplex stainless steels [J]. J. Achieve. Mater. Manuf. Eng., 2013, 59 (1): 26

[5] Zhang Z Y, Wang Z Y, Jiang Y M, et al. Effect of post-weld heat treatment on microstructure evolution and pitting corrosion behavior of UNS S31803 duplex stainless steel welds [J]. Corros. Sci., 2012, 62: 42

[6] Hwang H, Park Y. Effects of heat treatment on the phase ratio and corrosion resistance of duplex stainless steel [J]. Mater. Trans., 2009, 50: 1548

[7] Toor I -u -H, Hyun P J , Kwon H S. Development of high Mn-N duplex stainless steel for automobile structural components [J]. Corros. Sci., 2008, 50: 404

[8] Iacoviellоa F, Casarib F, Gialanellab S. Effect of “475 ℃ embrittlement” on duplex stainless steels localized corrosion resistance [J]. Corros. Sci., 2005, 47(4): 909

[9] 查小琴, 邵军, 张利娟. 不锈钢晶间腐蚀测试方法 [J]. 材料开发与应用, 2009 24(3): 60

[10] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1984: 156

[11] 黄峻, 刘小光. 电化学动电位再活化法评定不锈钢晶间腐蚀敏感性的研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1992, 4: 242

[12] 张丽华. 经济型双相不锈钢2101的腐蚀性为研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2010

[13] 方轶琉, 刘振宇, 张维娜等. 节约型双相不锈钢2101高温变形过程中微观组织演化 [J]. 金属学报, 2010, 46(6): 641

[14] 吴玖等著. 双相不锈钢 [M]. 北京:冶金工业出版社, 1999

[15] Tavares S S M, Terra V F, Neto P D, et al. Corrosion resistance evalution of the UNS S31803 duplex stainless steel aged at low temperature (350 to 550 ℃) using DLEPR tests [J]. J. Mater. Sci., 2005, 40(15): 4025

[16] Weng K L, Chen H R, Yang J R. The low-temperature aging embrittlement in a 2205 duplex stainless steel [J]. Mater. Sci. Eng., 2004, A379(l/2): 119

[17] Tavares S S M, Terra V F, Pardal J M, et al. Influence of the microstructure on the toughness of a duplex stainless steel UNS S31803 [J]. J. Mater. Sci., 2005, 40(l): 145

